

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05262242 **Image available**
BISAMIDOXIME COMPOUND, ITS PRODUCTION AND
FLUORINECONTAINING ELASTOMER
COMPOSITION CONTAINING THE SAME

PUB. NO.: 08-217742 [JP 8217742 A]
PUBLISHED: August 27, 1996 (19960827)
INVENTOR(s): SAITO SATOSHI

TATSU HARUMI
REFU SOROMONOBITSUCHI GERUMAN
YUURII BIROBITSUCHI ZAIFUMAN
SERUGEI ANATORIIBITSUCHI POSUTOBUOI
SERUGEI RAFUAIROFUITSUCHI SUTERURIN

APPLICANT(s): NIPPON MEKTRON LTD [415082] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 07-051977 [JP 9551977]
FILED: February 16, 1995 (19950216)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the subject new compound useful as a vulcanizing agent and capable of giving a vulcanization product satisfying also the point of compression permanent set without causing a problem on processability such as roll kneadability, when a fluorine-containing elastomer having a cyano group as a crosslinking group is kneaded and vulcanized.

CONSTITUTION: A compound of formula I (R is 1-6C alkylidene, 1-10C perfluoroalkylidene). For example, 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane bisamidoxime. The compound of formula I is obtained by reacting (A) a compound of formula II with (B) hydroxylamine (salt) in an amount of two times moles that of the component A in the presence of (D) the aqueous solution of a basic substance such as sodium hydroxide as a catalyst in (C) a solvent such as methanol or ethanol at a refluxing temperature.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-217742

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

| (51) IntCl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|----------------|--------|
| C 0 7 C 259/18 | | 9451-4H | C 0 7 C 259/18 | |
| C 0 8 J 3/24 | CEW | | C 0 8 J 3/24 | CEW |
| C 0 8 K 5/33 | KBE | | C 0 8 K 5/33 | KBE |
| C 0 8 L 27/12 | K J K | | C 0 8 L 27/12 | K J K |

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全7頁)

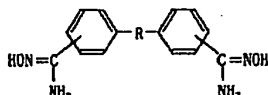
| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平7-51977 | (71) 出願人 | 000230249 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)2月16日 | (72) 発明者 | 斉藤 智 茨城県北茨城市中郷町日棚2028-39 |
| | | (72) 発明者 | 達 春美 茨城県日立市弁天町3-8-4 |
| | | (72) 発明者 | レフ ソロモノビッチ ゲルマン ロシア連邦共和国 モスクワ市 113093 ウリツァ ボリシャヤ セルプホフスカヤ 31 コルプス9 クバルティエーラ303 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 吉田 俊夫 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 ビスアミドキシム化合物、その製造法およびそれを含有する含フッ素エラストマー組成物

(57) 【要約】

【目的】 架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーを混練および加硫するに際し、ロール混練性などの加工性の点においても問題がなく、しかも圧縮永久歪の点でも満足される加硫物を与え得る新規な加硫剤化合物を提供する。

【構成】 一般式



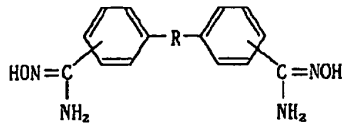
(ここで、Rは炭素数1~6のアルキリデン基または炭素数1~10のパーフルオロアルキリデン基である)で表わされる新規なビスアミドキシム化合物が提供される。この化合物は、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として好適に使用される。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1

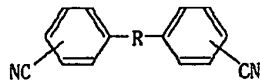
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

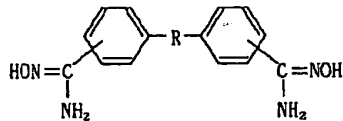


(ここで、Rは炭素数1～6のアルキリデン基または炭素数1～10のパーフルオロアルキリデン基である)で表わされるビスアミドキシム化合物。

【請求項 2】 一般式

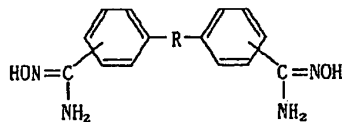


(ここで、Rは炭素数1～6のアルキリデン基または炭素数1～10のパーフルオロアルキリデン基である)で表わされるビス(シアノフェニル)化合物にヒドロキシルアミンまたはその塩を反応させることを特徴とする、一般式



(ここで、Rは前記定義と同じである)で表わされるビスアミドキシム化合物の製造法。

【請求項 3】 架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーに、一般式



(ここで、Rは炭素数1～6のアルキリデン基または炭素数1～10のパーフルオロアルキリデン基である)で表わされるビスアミドキシム化合物を加硫剤として配合してなる含フッ素エラストマー組成物。

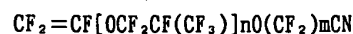
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビスアミドキシム化合物、その製造法およびそれを含有する含フッ素エラストマー組成物に関する。更に詳しくは、新規化合物であるビスアミドキシム化合物、その製造法およびそれを架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーに加硫剤として配合した含フッ素エラストマー組成物に関する。

【0002】

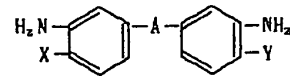
【従来の技術】特開昭59-109546号公報には、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)および一般式



n: 1～2, m: 1～4

で表わされるパーフルオロ不飽和ニトリル化合物の3元共重合体に、一般式

2

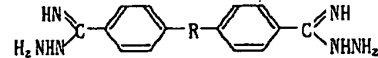


(ここで、Aは炭素数1～6のアルキリデン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキリデン基、SO₂基、O基、CO基または2個のベンゼン環を直接結合させる炭素-炭素結合であり、XおよびYは水酸基またはアミノ基である)で表わされるビス(アミノフェニル)化合物を硬化剤として配合した含フッ素エラストマー組成物が記載されている。しかしながら、このような含フッ素エラストマー組成物を加硫して得られた加硫物は、圧縮永久歪の点で全く満足されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本出願人は先に、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として使用したとき、圧縮永久歪の点で満足される加硫物を与え得る新規な加硫剤として、次のような一般式で表わされるビスアミドラゾン化合物を提案している(特願平6-282943号公報)。

20



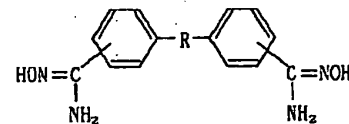
【0004】このビスアミドラゾン化合物は、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として用いられたとき、圧縮永久歪の点で満足される加硫物を与えるものの、架橋性基であるシアノ基に対する反応性が高く、加硫に先立って組成物をロール等で混練して調製する際に、混練時の温度、せん断力等の条件によっては、スコーチ現象を発生させる場合のあることが見出された。

30

【0005】本発明の目的は、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーを混練および加硫するに際し、ロール混練性などの加工性の点においても問題がなく、しかも圧縮永久歪の点でも満足される加硫物を与え得る新規な加硫剤化合物を提供することにある。

【0006】

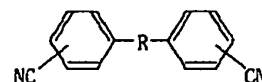
【課題を解決するための手段】本発明によって、一般式



40

(ここで、Rは炭素数1～6のアルキリデン基または炭素数1～10のパーフルオロアルキリデン基である)で表わされる新規なビスアミドキシム化合物が提供される。この化合物は、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として好適に使用される。

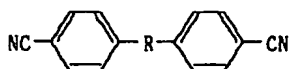
【0007】かかるビスアミドキシム化合物は、一般式



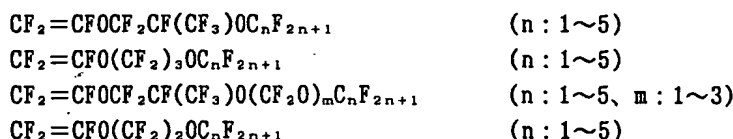
50 で表わされるビス(シアノフェニル)化合物にヒドロキシ

ルアミンまたはその塩を反応させることにより容易に製造される。

【0008】上記一般式で表わされるビス(シアノフェニル)化合物において、Rは好ましくはイソプロピリデン基であるアルキリデン基またはパーフルオロイソプロピリデン基であるパーフルオロアルキリデン基であり、次のような一般式で表わされる化合物が好んで用いられる。

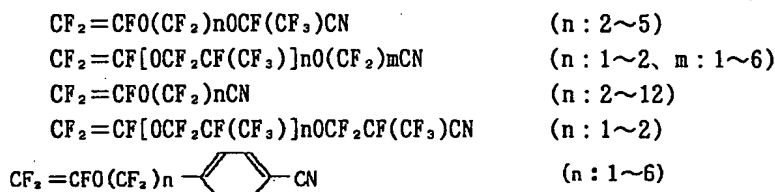


【0009】かかるビス(シアノフェニル)化合物とヒドロキシルアミンまたはその塩酸塩、硫酸塩等の塩との反応は、ビス(シアノフェニル)化合物に対して少なくとも2倍モル量のヒドロキシルアミン(塩)を用い、メタノール、エタノール等の溶媒中で水酸化ナトリウム、水酸化*



これらの中で、特に CnF_{2n+1} 基が CF_3 基であるものが好んで用いられる。

【0012】また、架橋サイト単量体としてのパーフル*



【0013】以上の成分を必須成分とする3元共重合体中には、共重合反応を阻害せずかつ加硫物性を損なわない程度(約20モル%以下)のフッ素化オレフィンや各種ビニル化合物などを共重合させることもできる。フッ素化オレフィンとしては、例えばフッ化ビニリデン、モノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレン、クロロトリフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン等が用いられ、またビニル化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリフルオロスチレン等が用いられる。

【0014】かかる3元共重合体に配合される、前記一般式で表わされるビスアミドキシム化合物架橋剤は、3元共重合体100重量部当り約0.2~5重量部、好ましくは約0.5~2重量部の割合で用いられる。

【0015】以上の各成分を必須成分とする含フッ素エラストマー組成物中には、カーボンブラック、シリカ等

*カリウム等の塩基性物質の水溶液を触媒に用い、一般に還流温度で反応させることにより容易に行われる。

【0010】得られたビスアミドキシム化合物は、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として使用される。かかる含フッ素エラストマーとしては、一般に45~75モル%のテトラフルオロエチレン、54.8~20モル%のパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)またはパーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)および0.2~5モル%のパーフルオロ不飽和ニトリル化合物よりなる3元共重合体が用いられる。

【0011】パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)としては、一般にはパーフルオロ(メチルビニルエーテル)が用いられる。また、パーフルオロ(低級アルコキシ低級アルキルビニルエーテル)としては、例えば次のようなものが用いられ、

※オロ不飽和ニトリル化合物としては、次のようなものが用いられる。

の無機充填材、2価金属の酸化物、水酸化物、ステアリン酸塩、リサーチ等の受酸剤、その他必要な配合剤が適宜配合される。組成物の調製は、ロール、ニーダ、バンバリーミキサなどを用いて混練することによって行われ、その架橋は、約100~250℃で約1~120分間加熱することにより行われる。二次加硫を行う場合には、窒素ガス雰囲気中などの不活性雰囲気中、約150~280℃で約30時間以内で行われることが好ましい。

【0016】

【発明の効果】本発明により、新規なビスアミドキシム化合物が提供される。このビスアミドキシム化合物を、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として用いると、ロール混練性などの加工性の点においても問題がなく、しかも圧縮永久歪の点でも満足される加硫物が得られる。

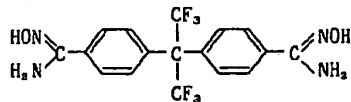
【0017】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0018】実施例1

2,2-ビス(4-シアノフェニル)ヘキサフルオロプロパン13.4gおよびヒドロキシルアミン・塩酸塩8.0gを100mlのエタノールに溶解させた溶液に、水酸化ナトリウム4.5g

を溶解させた水溶液100mlを加え、14時間還流した。その後、反応混合物を500mlの水中に注ぎ、生成物を析出させた。これを口別、水洗した後、無水 P_2O_5 封入デシケータ中で減圧乾燥させ、粗生成物を15g(収率92%)得た。この粗生成物を5%含水アセトンで再結晶して、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスアミドキシムを白色結晶として得た。



*

| | |
|---------------------------------|--------|
| テトラフルオロエチレン [TFE] | 1.57kg |
| パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FMVE] | 1.90kg |
| パーフルオロ(5-シアノベンチルビニルエーテル) [CPVE] | 90g |

を順次仕込み、60°Cに昇温させた後、過硫酸アンモニウム150gおよび亜硫酸ナトリウム26gを5Lの水溶液として添加し、重合反応を開始させた。

【0020】重合反応中、TFEを1.2kg/hr、FMVEを1.4kg/hr、CPVEを75g/hrの分添速度でそれぞれ添加し、その間のオートクレーブ内の圧力を8.0~9.0kg/cm²Gに保った。重合反応開始時から7時間後に分添を停止し、そのままの状態を更に1時間保った。オートクレーブを冷却し、残ガスをバージして、固形分濃度27重量%の水性ラテックスを78kg得た。

【0021】得られた水性ラテックスを、5重量%塩化マグネシウム水溶液80Lとエタノール80Lとの混合液に加えて凝析させた後、水洗、80°C、70時間の常圧乾燥を※

| | |
|--------------------------------------|--------|
| テトラフルオロエチレン [TFE] | 1.26kg |
| パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [FMVE] | 1.30kg |
| パーフルオロ(2-シアノ-3,7-ジオキサ-8-ノネン) [CEPVE] | 170g |

を順次仕込み、60°Cに昇温させた後、過硫酸アンモニウム200gおよび亜硫酸ナトリウム36gを5Lの水溶液として添加し、重合反応を開始させた。

【0023】重合反応中、TFEを2.09kg/hr、FMVEを2.25kg/hr、CEPVEを267g/hrの分添速度でそれぞれ添加し、その間のオートクレーブ内の圧力を8.0~9.0kg/cm²Gに保った。重合反応開始時から4.5時間後に分添を停止し、そのままの状態を更に1時間保った。オートクレーブを冷却し、残ガスをバージして、固形分濃度28重量%の水性ラテックスを78kg得た。

【0024】得られた水性ラテックスを、5重量%塩化マグネシウム水溶液80Lとエタノール80Lとの混合液に加えて凝析させた後、水洗、80°C、70時間の常圧乾燥を行って、白色のゴム状3元共重合体Bを20.9kg(収率89%)得た。このゴム状3元共重合体(η_{sp}/c: 0.59dl/g)は、赤外線吸収スペクトルおよびNMR分析から、次のような組成であることが確認された。

| | |
|-------|---------|
| TFE | 72.1モル% |
| FMVE | 25.5 // |
| CEPVE | 2.4 // |

*融点: 217~219°C(分解)

元素分析(C₁₇H₁₄F₆N₄O₂):

計算値 C; 48.57%, H; 3.33%, F; 27.14%

実測値 C; 48.65%, H; 3.23%, F; 26.48%

【0019】参考例1

容量100Lのステンレス鋼製オートクレーブ中に、蒸留水51kg、パーフルオロオクタン酸アンモニウム900gおよびリン酸二水素カリウム782gを仕込んだ後、オートクレーブ内を窒素ガスで置換し、次いで減圧した。そこに、

※行って、白色のゴム状3元共重合体Aを19.8kg(収率88%)得た。このゴム状3元共重合体は、赤外線吸収スペクトルおよびNMR分析から、次のような組成であることが確認された。

| | |
|------|---------|
| TFE | 65.8モル% |
| FMVE | 33.0 // |
| CPVE | 1.2 // |

【0022】参考例2

容量100Lのステンレス鋼製オートクレーブ中に、蒸留水55kg、パーフルオロオクタン酸アンモニウム1800gおよびリン酸二水素カリウム782gを仕込んだ後、オートクレーブ内を窒素ガスで置換し、次いで減圧した。そこに、

【0025】実施例2

上記各参考例でそれぞれ得られたゴム状3元共重合体AまたはB100重量部に、MTカーボンブラック20重量部および2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスアミドキシム0.5重量部を加え、2本ロール混練した。この混練物について、180°C、30分間のプレス加硫を行った後、下記条件下での段階的なオープン加硫を窒素雰囲気中で連続して行った。

90°Cで4時間

40 6時間かけて204°C迄昇温

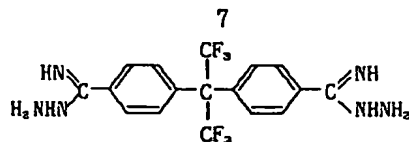
204°Cで18時間

6時間かけて288°C迄昇温

288°Cで18時間

【0026】比較例

実施例2において、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスアミドキシムの代わりに、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスアミドラゾンが同量用いられた。



【0027】以上の各実施例および比較例で得られた加硫物について、次の各項目の測定が行われた。

常態物性：DIN 53505による硬さ

DIN 53504による引張試験

*(100%モジュラス、引張強さ、伸び)

熱老化試験：300℃、70時間の空気中でのエージング後の常態物性

圧縮永久歪：ASTM Method-B/P-24 Oリング

耐熱水性：200℃の加圧水中に70時間浸漬した後の体積膨潤率

加硫シート表面：凹凸の有無を目視で判定

* 【0028】得られた結果は、次の表に示される。

| 測定項目 | 実施例 2 | | 比較例 | |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| | 共重合体 A | 共重合体 B | 共重合体 A | 共重合体 B |
| [常態物性] | | | | |
| 硬さ | 73 | 72 | 75 | 72 |
| 100%モジュラス(MPa) | 8.0 | 7.6 | 9.3 | 9.0 |
| 引張強さ (MPa) | 21.1 | 17.2 | 21.6 | 21.2 |
| 伸び (%) | 170 | 160 | 160 | 170 |
| [熱老化試験] | | | | |
| 硬さ | 72 | 71 | 74 | 72 |
| 100%モジュラス(MPa) | 5.6 | 6.1 | 8.0 | 6.9 |
| 引張強さ (MPa) | 20.9 | 15.0 | 21.4 | 18.4 |
| 伸び (%) | 211 | 170 | 190 | 211 |
| [圧縮永久歪] | | | | |
| 300℃、70時間 (%) | 35 | 30 | 32 | 36 |
| [耐熱水性] | | | | |
| 体積膨潤率 (%) | 4.6 | 1.4 | 3.6 | 1.9 |
| [加硫シート表面] | | | | |
| 凹凸の有無 | なし | なし | なし | あり |

【0029】加硫剤としてビスアミドラゾン化合物を用いた場合には、ロール混練時に既に加硫反応が部分的に進行していることがある。このような組成物はロール混練性に劣り、最終的に得られた加硫物の物性バラツキの原因ともなる。また、プレス成形においては、流れ不良、二次加硫後の加硫成形品表面の肌荒れ、加硫成形品の変形などがみられることがある。 ※

※【0030】これに対して、ビスアミドキシム化合物を加硫剤として用いた場合には、ロール混練性、プレス成形性のいずれもが良好で、流れ不良、加硫成形品表面の凹凸、加硫成形品の変形などはみられなくなる。また、物性的にも、ビスアミドラゾン化合物を用いた場合と比較して、何ら遜色はみられない。

【手続補正書】

【提出日】平成7年4月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

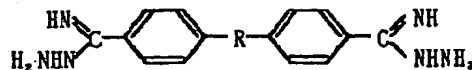
【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本出願人は先に、架橋性基としてシアノ基を有する含フッ素エラストマーの加硫剤として使用したとき、圧縮永久歪の点で満足される加硫物を与え得る新規な加硫剤として、次のような一般式で表わされるビスアミドラゾン化合物を提案している（特願平6-282943号）。



【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

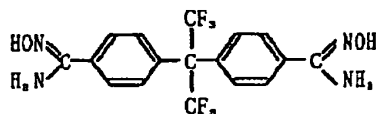
【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】 実施例1

2, 2-ビス(4-シアノフェニル)ヘキサフルオロプロパン13.4gおよびヒドロキシルアミン・酸塩8.0gを100mlのエタノールに溶解させた溶液に、水

酸化ナトリウム4.5gを溶解させた水溶液100mlを加え、14時間還流した。その後、反応混合物を500mlの水中に注ぎ、生成物を析出させた。これをロ別、水洗した後、無水 P_2O_5 封入デシケーター中で減圧乾燥させ、粗生成物を15g(収率92%)得た。この粗生成物を5%含水アセトンで再結晶して、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスアミドキシムを白色結晶として得た。



融点: 217~219℃(分解)

元素分析 ($C_{17}H_{14}F_6N_4O_2$):

計算値 C: 48.57%, H: 3.33%, F: 27.14%

実測値 C: 48.65%, H: 3.23%, F: 26.48%

質量スペクトル (m/z): 420 (M^+)

【手続補正書】

【提出日】平成7年5月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】かかる3元共重合体に配合される、前記一般式で表わされるビスアミドキシム化合物架橋剤は、3元共重合体100重量部当たり約0.2~5重量部、好ましくは約0.4~2重量部の割合で用いられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】以上の各成分を必須成分とする含フッ素エラストマー組成物中には、カーボンブラック、シリカ等の無機充填材、2価金属の酸化物、水酸化物、ステアリン酸塩、リサージ等の受酸剤、その他必要な配合剤が適宜配合される。組成物の調製は、ロール、ニーダ、バンバリーミキサなどを用いて混練することによって行わ

れ、その架橋は、約100~250℃、好ましくは約150~250℃で約1~120分間、好ましくは約10~60分間加熱することにより行われる。二次加硫を行う場合には、窒素ガス雰囲気中などの不活性雰囲気中、約150~320℃で約20~70時間で行われることが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】得られた水性ラテックスを、5重量%塩化マグネシウム水溶液80Lとエタノール80Lとの混合液に加えて凝析させた後、水洗、80℃、70時間の常圧乾燥を行って、白色のゴム状3元共重合体Aを19.8kg(収率88%)得た。このゴム状3元共重合体は、赤外線吸収スペクトルおよびNMR分析から、次のような組成であることが確認された。

TFE 68.8モル%

FMVE 30.0 //

CPVE 1.2 //

フロントページの続き

(72)発明者 ユーリー ビロビッチ ザイフマン
ロシア連邦共和国 モスクワ市 117571
26 バシンスキー コミサーリ7 コルプ
ス4 クバルティエーラ61

(72)発明者 セルゲイ アナトリービッチ ポストヴォイ
ロシア連邦共和国 プーシュキノ マスク
フスカヤ オーブラスキ 141200 ペルボ
マイスカヤ13 クバルティエーラ21

(72)発明者 セルゲイ ラファイロフィッチ ステルリ
ン
ロシア連邦共和国 モスクワ市 117602
アカデミカ アノヒナ38-1 クバルティ
ーラ24